

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHẾ TẠO MÀNG MỎNG CỦA MỘT SỐ CACBOXYLAT ĐẤT HIẾM BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG HƠI HÓA HỌC

Triệu Thị Nguyệt<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Hiền Lan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

Đến Tòa soạn 10-9-2009

## Abstract

Some thin films of rare earth oxides  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  were prepared from  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$ ,  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$  and  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  (Piv: pivalat, Isb: isobutyrat) using the chemical vapor deposition method (CVD). The crystal structures of thin films have been determined by X-ray diffraction. The surface structure and thickness of thin film have been determined by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results show that the films deposited at  $450^\circ\text{C}$  are all single cubic structure and they seem to be uniform.

## 1. MỞ ĐẦU

Các màng mỏng oxit đất hiếm ngày càng được quan tâm nghiên cứu vì những hứa hẹn ứng dụng của chúng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới, đặc biệt là trong kỹ thuật điện, điện tử. So sánh với các phương pháp chế tạo màng mỏng khác, phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) thường được quan tâm nghiên cứu vì có nhiều ưu điểm như đòi hỏi thiết bị chế tạo màng tương đối đơn giản, tốc độ lắng đọng chất để tạo màng khá cao, có thể điều chỉnh thành phần màng tùy theo mục đích sử dụng [1]. Màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp này thường được bao phủ tốt, thành phần của màng tương đối đồng đều trên toàn bộ bề mặt để [2]. Thông thường các chất ban đầu được sử dụng để tạo màng mỏng bằng phương pháp CVD phải là các hợp chất bền nhiệt và dễ bay hơi [3]. Những phức chất cacboxylat đất hiếm có khả năng thăng hoa tốt có thể thỏa mãn được yêu cầu này. Với mục đích nhằm đưa phức chất vào ứng dụng để chế tạo vật liệu mới, chúng tôi đã sử dụng một số cacboxylat đất hiếm có khả năng thăng hoa tốt để chế tạo màng mỏng bằng phương pháp CVD. Đó là isobutyrat của Sm và các pivalat của Nd và Yb.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp các cacboxylat đất hiếm

Các cacboxylat đất hiếm  $\text{Ln}(\text{Cab})_3$  (Ln: Sm, Nd, Yb; Cab: Isb (isobutyrat), Piv (pivalat) được tổng hợp theo [5]. Hiệu suất tổng hợp đạt 75 - 80%. Phức chất có màu đặc trưng của ion đất hiếm. Tính chất

của các phức chất đã được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp phân tích nhiệt, phương pháp phổ khối lượng và phương pháp thăng hoa [6, 7].

### 2.2. Chế tạo màng mỏng bằng phương pháp CVD

Các màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp CVD ở áp suất thấp (10 mmHg) dựa trên sự bay hơi của các phức chất. Các phức chất được hóa hơi ở nhiệt độ thích hợp ( $360^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  và  $380^\circ\text{C}$  đối với  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$ , và  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  tương ứng). Sau đó hơi được lắng đọng trên đế nhờ khí mang nitơ (lưu lượng 150 ml/phút). Nhiệt độ để được giữ trong khoảng  $150 - 160^\circ\text{C}$ . Thời gian lắng đọng ~2,5 giờ. Màng hình thành ở nhiệt độ  $150 - 160^\circ\text{C}$  thường ở dạng vô định hình nên các đế có màng mỏng đã được xử lý nhiệt trong lò nung ở nhiệt độ  $450^\circ\text{C}$ , tổng thời gian là 8 giờ, trong đó thời gian nâng từ nhiệt độ phòng đến  $450^\circ\text{C}$  là 3 giờ, giữ ổn định ở  $450^\circ\text{C}$  trong 3 giờ và hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phòng là 2 giờ.

### 2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Các màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp CVD, tại phòng thí nghiệm phức chất, khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN.

Cấu trúc tinh thể của các màng được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ X-ray XRD. Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE (Bruker, Đức) với bức xạ Cuk-alpha (bước sóng 0,15406 nm), thế tăng tốc 40 kV, 40 mA, góc đo 25

÷ 80, bước quét 0,03/0,2s.

Cấu trúc bề mặt và chiều dày màng được xác định bằng máy hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh SEM của màng được ghi trên máy JEOL JSM-5410LV Scanning Microscope (Nhật Bản).

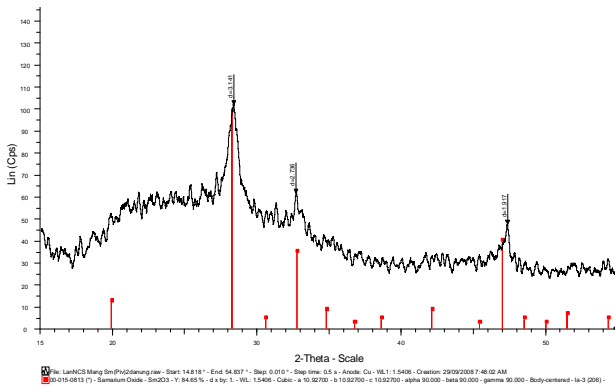
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giải đồ nhiễu xạ tia X của các màng lắng đọng từ hơi  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$  và  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  ở  $450^\circ\text{C}$  được trình bày ở hình 1, 2 và 3 tương ứng. Hình 4, 5 và 6

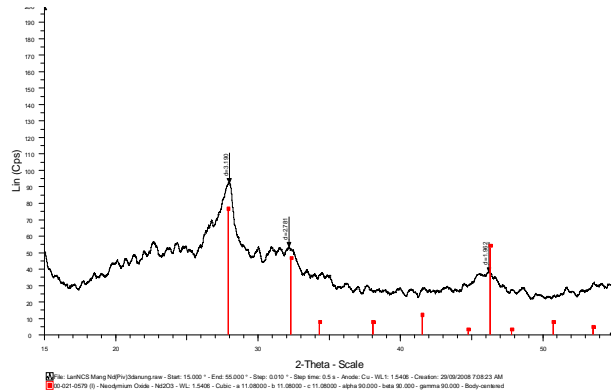
là ảnh SEM của bề mặt và độ dày màng lắng đọng từ hơi của  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$  và  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  tương ứng ở  $450^\circ\text{C}$ .

Các kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, khi được gia nhiệt ở  $450^\circ\text{C}$  các màng đều bị phân hủy hoàn toàn thành oxit và kết tinh ở dạng tinh thể đơn pha.

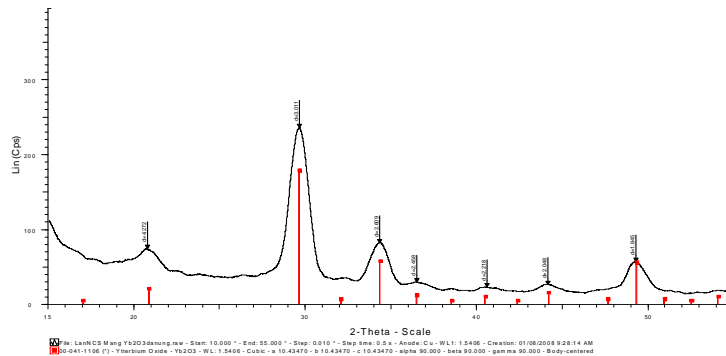
Các ảnh SEM cho thấy, bề mặt các màng tương đối đồng đều. Các hạt trên bề mặt màng được sắp xếp khá sát nhau, kích thước trung bình của các hạt trong khoảng  $50 \div 110 \text{ nm}$ .



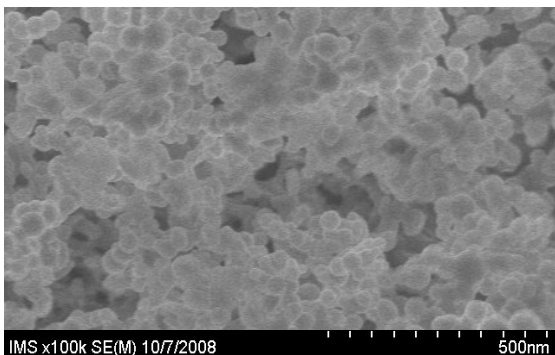
Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$  nung ở  $450^\circ\text{C}$



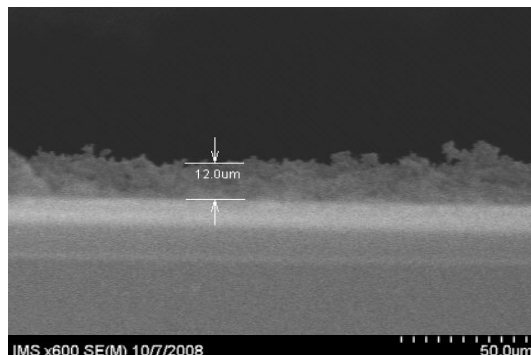
Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$  nung ở  $450^\circ\text{C}$



Hình 3: Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  nung ở  $450^\circ\text{C}$

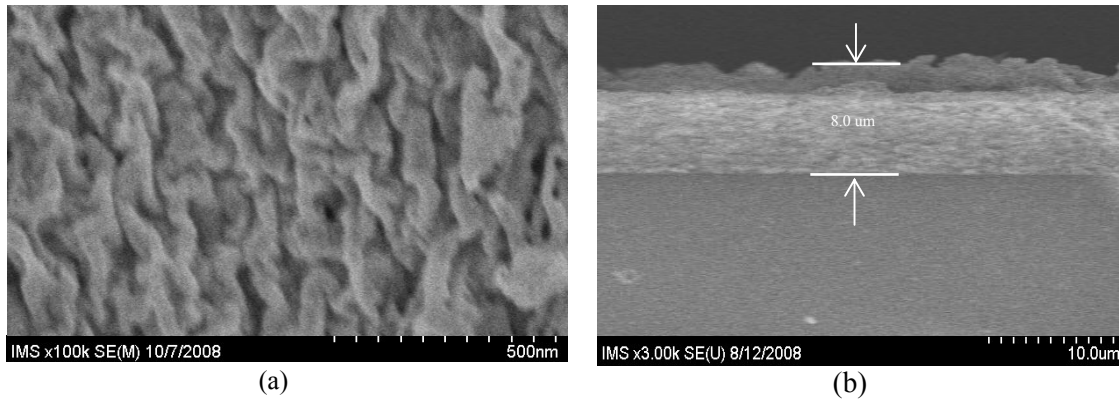


(a)

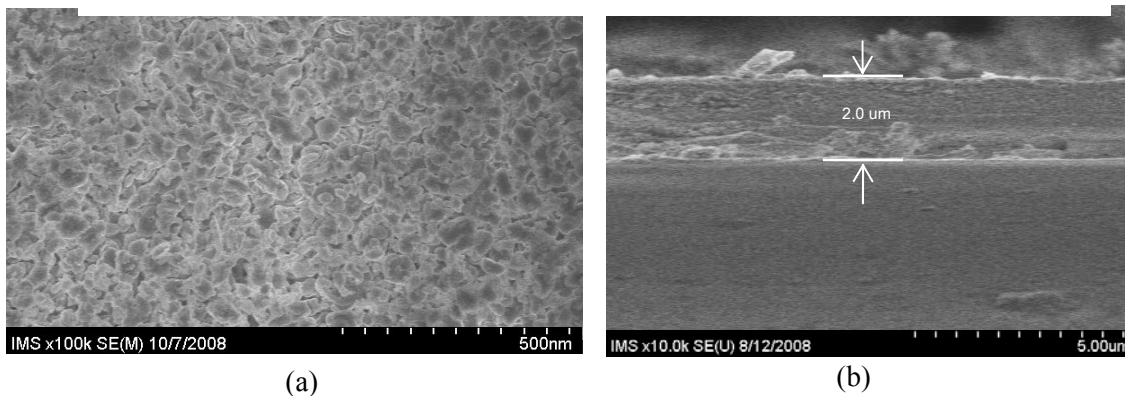


(b)

Hình 4: Ảnh SEM của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$  nung ở  $450^\circ\text{C}$   
(a) bề mặt; (b) độ dày



Hình 5: Ảnh SEM của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$  ở  $450^\circ\text{C}$   
(a) bề mặt; (b) độ dày



Hình 6: Ảnh SEM của màng lắng đọng từ hơi  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  nung ở  $450^\circ\text{C}$   
(a) bề mặt; (b) độ dày

Các màng có độ dày trong khoảng từ  $2 \div 12 \mu\text{m}$ , trong đó màng được lắng đọng từ  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$  và gia nhiệt ở  $450^\circ\text{C}$  là dày nhất ( $12 \mu\text{m}$ ), mỏng nhất là màng được lắng đọng từ  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$  và gia nhiệt ở  $450^\circ\text{C}$ . Trong cùng một điều kiện chế tạo và xử lý nhiệt, nhìn chung, các màng được hình thành từ sự bay hơi của các phức chất pivalat đất hiếm  $\text{Ln}(\text{Piv})_3$  ( $\text{Ln}$ : Nd, Yb) có bề mặt đồng đều hơn màng được lắng đọng từ hơi của phức chất isobutyrat  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$ . Từ kết quả nghiên cứu thăng hoa của các phức chất thấy rằng, các phức chất pivalat có khả năng thăng hoa tốt hơn các phức chất isobutyrat [6, 7], vì vậy mật độ pha hơi của chúng cũng lớn hơn các phức chất isobutyrat. Yếu tố này có thể đã ảnh hưởng đến sự hình thành bề mặt các màng mỏng.

#### 4. KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được các màng mỏng oxit đất hiếm  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  và  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  từ sự lắng đọng hơi của các phức chất  $\text{Sm}(\text{Isb})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{Piv})_3$  và  $\text{Yb}(\text{Piv})_3$ .

2. Cấu trúc tinh thể của các màng đã được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả cho thấy các màng được gia nhiệt ở  $450^\circ\text{C}$  đều kết tinh thành dạng oxit đơn pha.

3. Từ ảnh SEM cho thấy bề mặt các màng tương đối đồng đều, các hạt trên bề mặt màng đều có kích

thước nanomet khi được gia nhiệt ở  $450^\circ\text{C}$ ; Trong cùng điều kiện thực nghiệm, bề mặt của các màng được lắng đọng từ hơi của phức chất pivalat đất hiếm đồng đều hơn màng được lắng đọng từ hơi của phức chất isobutyrat đất hiếm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Haizheng Song, Changrong Xia, Yinzhu Jiang et. al. J. Materials Letters, Vol. 57, 3833 - 3838 (2003).
2. Yinzhu Jiang, Haizheng Song, Qianli Ma, Guangyao Meng. Thin Solid Films, Vol. 510, 88 - 94 (2006).
3. Yinzhu Jiang, Haizheng Song, Ling Li, Weitao Bao, Guangyao Meng. Journal of Crystal Growth, Vol. 267, 256 - 262 (2004).
4. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan. Tạp chí Hóa học, T. 46 (5), 583 - 587 (2008).
5. Tu A. Zoan, Nataliya P. Kuzmina, Svetlana N. Frolovskaya, Anatoli N. Rykov, Nina D. Mitrofanova, Sergey I. Troyanov, Alexander P. Pisarevsky, Larissa I. Martynenko, Yury M. Korenev. Journal of Alloys and Compounds 225, 396 - 399 (1995).
6. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan. Tạp chí Hóa học, T. 47, (1), 35 - 40 (2009).
7. Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, T. 19(1), 50 - 54 (2003).

